

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009623

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl. C22C 1/10
C22C 5/06

(21)Application number : 03-185908

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
SHIBATA AKIRA

(22)Date of filing : 01.07.1991

(72)Inventor : SHIBATA AKIRA

(54) PRODUCTION OF SILVER-METAL OXIDE COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a silver-metal oxide composite material having good electric conductivity, strength and toughness by heating a mixture contg. silver and a specified metallic element to the state where a liq. phase and a solid phase coexist under a high oxygen partial pressure and heating the resultant material in vacuum to deoxidize it.

CONSTITUTION: A mixture contg. 1-30wt.% expressed in terms of metal of at least one kind of element among Sn, Zn, Cd, In and Sb in the form of metal and/or oxide and further, if necessary, contg. 0.01-10wt.% expressed in terms of metal of at least one kind of element among Mg, Ca, Zr, Be, Al, Th, Hf, Sr, Si, Cr, Ce, Ti, Mn, Fe, Ni and Co in the form of metal and/or oxide is heated to the state where a liq. phase and a solid phase coexist under a high oxygen partial pressure, hence the elements are deposited as the oxides, and the oxides are cooled while decreasing the oxygen partial pressure. The oxides are then heated in vacuum or in a neutral or reducing atmosphere, the base matrix is reduced to metallic silver, and a silver-metal oxide composite material is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9623

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 C 1/10	F	8928-4K		
5/06	C	8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-185908

(22)出願日 平成3年(1991)7月1日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(71)出願人 591014499

柴田 昭
神奈川県横浜市港北区高田町298-45

(72)発明者 柴田 昭

神奈川県横浜市港北区高田町298-45

(54)【発明の名称】 銀-金属酸化物複合材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 電気伝導度が良好で接点材料に好適な強度と靱性を有する銀-金属酸化物複合材料の製造方法を提供する。

【構成】 銀と、所定の元素を金属状及び／又は酸化物状で含む混合物を、加熱しかつ高酸素分圧下に置いて液相と固相が共存する状態又はそれに近い状態とし、次いで真空中、中性雰囲気中又は還元雰囲気中で加熱して脱酸する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 銀と、(a) 金属換算で1~30重量%のSn, Zn, Cd, In及びSbから選ばれる少なくとも1種の元素を金属状及び/又は酸化物状で、及び場合によっては更に(b) 金属換算で0.01~10重量%のMg, Ca, Zr, Be, Al, Th, Hf, Sr, Si, Cr, Ce, Ti, Mn, Fe, Ni及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を金属状及び/又は酸化物状で含有する混合物を、加熱しかつ高酸素分圧下に置いて液相と固相が共存する状態又はそれに近い状態とし、これにより金属状の元素が存在する場合にはその元素を酸化物として析出させ、次いで酸素分圧を低下し冷却する工程、及び(B) 前記(A) 工程で得られた材料を真空中、中性雰囲気中又は還元雰囲気中で加熱し、脱酸して母基質を金属銀に還元する工程とを有する、銀-金属酸化物複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気接点材料として好適の銀-金属酸化物複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 銀系電気接点材料において、耐溶着性等の性能を向上するために酸化物粒子を分散含有せしめるのが一般的である。その方法の一つが銀粉末と酸化物粉末を混合し、成形して焼結する、いわゆる粉末冶金的方法である。しかしこの方法では銀と酸化物の濡れ性が充分でなく、靱性が低いという欠点がある。この欠点を解消し得る方法として、内部酸化法が実用化されている。この方法は銀にSn, Zn, Cd, In等の元素を合金成分として含有せしめておき、該合金を所定の形状に成形した後、酸化処理するものである。この方法によると酸素が銀合金中を拡散して溶質元素と反応し、酸化物を析出するので、酸化処理に時間は掛るものの、銀母基質と酸化物粒子の濡れ性は良く、靱性も充分高いものが得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこの内部酸化法の場合、酸素の合金中への拡散量が表面からの深さの2乗に反比例して減少するので、表面に近いところほど酸化物粒子が緻密となる反面、深部では粗大な粒子となり、かつ低濃度の合金相となることが避けられない。又、この方法では溶質元素は銀と合金化でき、しかもその合金を所望の形状に成形加工できる程度の含有量でなければならず、酸化物をあまり高濃度に含有せしめることはできない。

【0004】 本発明者はこの点を改良すべく、銀-酸素系の温度-圧力状態図によれば、温度507℃以上融点まで、酸素分圧4.14気圧以上で銀のα相とAg₂Oの液相が共存する状態があることに着目し、種々実験の結果この状態で溶質元素は速かに酸化されること、又上記

2

液相発生により、添加された酸化物であっても銀母基質との濡れ性が大きく改善されることを見出した。

【0005】 しかるにこの高圧酸化後短時間で冷却すると酸化物微粒子が極めて均一に分散した著しく硬質の複合材料が得られるが、一方該材料は電気伝導度が低い上、靱性に乏しく、そのままでは接点材料として使用できないことが判明した。

【0006】 本発明の目的は電気伝導度が良好で接点材料に好適な強度と靱性を有する銀-金属酸化物複合材料の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明の方法は、(A) 銀と、(a) 金属換算で1~30重量%のSn, Zn, Cd, In及びSbから選ばれる少なくとも1種の元素を金属状及び/又は酸化物状で、及び場合によっては更に(b) 金属換算で0.01~10重量%のMg, Ca, Zr, Be, Al, Th, Hf, Sr, Si, Cr, Ce, Ti, Mn, Fe, Ni及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を金属状及び/又は酸化物状で含有する混合物を、加熱しかつ高酸素分圧下に置いて液相と固相が共存する状態又はそれに近い状態とし、これにより金属状の元素が存在する場合にはその金属を酸化物として析出させ、次いで酸素分圧を低下し冷却する工程、及び(B) 前記(A) 工程で得られた材料を真空中、中性雰囲気中又は還元雰囲気中で加熱し、脱酸して母基質を金属銀に還元する工程とを有する点に特徴がある。

【0008】

【作用】 (a) の元素はその酸化物の融点が銀の融点に近く、接点として用いた際に消耗が一樣となるように選択されている。又、(b) の元素は特に高温における耐溶着性を改善するために必要により添加されるものである。本発明において、(a) の元素、(b) の元素共に金属状、酸化物状の何れか、又は併用で含有せしめ得る。銀と(a) の元素及び場合によっては存在する

(b) の元素の混合物は、合金であっても焼結体であっても良く、合金粉、焼結体粉又はこれらと銀粉との混合粉末であっても良い。酸化物を用いる場合は粒径が0.1μm以下であるのが望ましい。

【0009】 (a) の元素を金属換算で1~30重量%とする理由は、1重量%未満では所要の強度が得られず、30重量%を超えると高圧酸化処理後の硬度が高過ぎて、接点材料として必要な靱性が得られないからである。又、(b) の元素を金属換算で0.01~10重量%とする理由は、0.01重量%未満では高温耐溶着性改善の効果が小さく、10重量%を超えると前記と同様必要な靱性を確保できなくなるからである。

【0010】 上記銀と、(a) の元素及び場合によっては存在する(b) の元素との混合物は、加熱下で高酸素分圧下に置き、液相と固相が共存する状態又はそれに近

3

い状態とする。液相と固相が共存する状態は純銀であれば前述の通り、温度507℃以上融点まで、酸素分圧414気圧以上であるが、(a)の元素及び場合によっては存在する(b)の元素を含む銀合金の場合は、一般にこの条件が幾分下がり、温度350~830℃、酸素分圧100~450気圧の範囲で最適条件を求めるのが実

【0011】銀と酸素の2元状態図によれば、上記のように液相と固相が共存する状態が存在するのであるが、種々実験の結果次のような過程を経ることが判った。即ち、銀の薄板を加熱しつつ高酸素分圧下に置くと、酸素が銀に吸収されて酸化前線が板の表面から深部に進行し、一定時間後には両面からの前線が中央で交錯するに至る。それまでは銀中酸素濃度は表面が高く、深部程低い。前記のように前線が交錯後は深部の酸素濃度も徐々に高くなる。Ag₂Oが液相化するのとは前記のように507℃以上、414気圧以上においてであるが、酸素濃度が一定以上にならないと液化しない。従って当初は固相中の酸素拡散でAg₂Oが生成し、酸素濃度が上昇した段階で液相が生成すると考えるのが自然である。元よりこのような状態で酸素濃度を測定する手段はなく、上記はあくまで推測である。しかしながら液相化が表面程起こり易いという実験結果からもこの事は裏付けられる。従ってこのような酸化前線の進行過程を、液相と固相が共存する状態に近い状態と称することとする。

【0012】この状態が従来の内部酸化法と異なる点は、内部酸化では銀の酸化というよりも、銀中の酸素の拡散と溶質元素の拡散により酸化が行われ、溶質元素が表面近くに拡散して酸化される結果、深部中央に溶質元素の酸化物が存在しない空乏層が形成されるのに対し、本願が用いる高圧酸化法は銀の酸化が先行し、Ag₂Oが溶質元素と逐次反応して溶質元素を酸化して行く点にあり、溶質元素が表面に拡散するよりも酸化前線の進行速度が速いために酸化物の空乏層が全く生成しない。この空乏層がないことの利点は、厚さ方向に材料を用いた場合、全体に均一な特性を有することであり、空乏層が中間部にあれば、接点材料として用いた場合、その部分まで消耗するとその段階で溶着が起ることを意味する。

【0013】(a)の元素、及び場合によっては存在する(b)の元素の酸化は、Ag₂Oの液相化が起る前に完了するものと思われる。従って實際上、液相と固相が共存する状態は、銀板の表面、銀粒子の表面近くでのみ起る現象であろう。もっとも充分過ぎる時間だけ高圧酸化処理すれば、深部までそのような状態にすることはで

4

きる。

【0014】銀板、銀粒子の表面液相化が起ることは、(a)の元素、及び場合によっては存在する(b)の元素を酸化物で添加する場合に好都合である。即ち、酸化物で添加する場合は、酸化処理の前に焼結するが、その焼結体は酸化物とまだ充分な結合状態になっていない。即ち銀と酸化物の間に空隙が存在する。これを高圧酸化処理すれば、空隙に酸素が侵入し、銀粒子表面と一部液相化して酸化物粒子との空隙を満し、酸素の相互作用を通じて強固な結合状態をとることになる。従って酸化物の使用は何等障害にならない。

【0015】ところで上記のように高圧酸化したままでは、銀母基質中の酸素濃度が高く、その脱酸素には酸化に要する時間程度掛る。これは脱酸素も銀中の酸素の拡散速度に依存するからである。しかしながらこれでは酸化処理の生産効率が低下する。これを回避するには、酸化処理後、一旦速かに酸素分圧を低下し、冷却した後、別の容器中で脱酸処理するのが望ましい。この脱酸処理は真空中、中性雰囲気中又は還元雰囲気中600~900℃で加熱すれば良く、これにより銀母基質を金属銀に還元することができる。

【0016】脱酸処理時間は、母基質中に残留する酸素濃度、被処理物の厚さ、加熱温度等により左右される。このため実験により最適の脱酸条件を求めるのが望ましい。この脱酸処理は圧力を要しないので装置を大型化し易く、望ましい生産性のサイズを適宜決めれば良い。

【0017】このような脱酸素処理により母基質が金属銀に還元され、そのままでも電気伝導度が良好で靱性もあり、接点材料として使用するのに充分である。又この処理により複合材料の加工性が増すので、鍛造、圧延、押し出し等の塑性加工も容易となり、所望の形状の銀板、線材を得られ易くなる。

【0018】

【実施例】表1に示す組成の銀合金を厚さ1mmの板に圧延し、これを打抜いて直径10mmのディスクとした。このディスクを温度530℃、純酸素圧360気圧の環境下に48時間置いて酸化処理し、冷却後次いで窒素雰囲気中に移して800℃にて4時間加熱し脱酸処理した。酸化処理後、及び脱酸処理後のディスクのビッカース硬度(Hv)及び導電率(IACS%)を表1に示す。

【0019】

【表1】

試料 No.	合金組成 (重量%)		酸化後		脱酸後	
	銀	(a) 元素	硬度 (Hv)	% IACS	硬度 (Hv)	% IACS
1	残	S n 6	2 0 0	1 2	1 9 0	5 8
2	残	S n 1 0	2 5 0	8	2 4 0	5 0
3	残	C d 1 0	1 7 0	4 5	1 4 0	8 0

【0020】表1から脱酸処理で導電率が著るしく改善され、しかも硬度の低下は極めて小さいことが分かる。

【0021】

【発明の効果】本発明により電気伝導度が良好で靱性も

あり、しかも極めて硬質な銀-金属酸化物複合材料が得られ、これにより極めて長寿命の接点を製造することができる。